

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 672 619
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 87 12371

⑤1 Int Cl⁵ : C 22 B 1/04, 29/00; B 22 F 3/12, 3/24

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.09.87.

③0 Priorité : 07.11.85 DE 3539511.

⑦1 Demandeur(s) : FRAUNHOFER GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG e.V. — DE.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 14.08.92 Bulletin 92/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑦2 Inventeur(s) : Grewe Hans, Scholz Barbara, Schlump Wolfgang, Petzoldt Frank et Fleischmann Christine.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : Transformation de la demande de brevet européen n° 86710006.7 déposée le 7.11.86, en application des art. 135 à 137 de la Convention de Munich et de l'art. 11 de la loi franç. 77.683 du 30.06.77

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Matériau composite à base de tungstène et procédé pour sa préparation.

⑤7 L'invention concerne la préparation d'un matériau composite lourd et très dense consistant en 88 à 98 % en masse de tungstène et en une phase liante constituée par du nickel, du fer, du cobalt, du cuivre, du titane, de l'aluminium, du tungstène et/ou du molybdène. Elle est caractérisée par la combinaison des étapes suivantes:

- à partir des matériaux de départ pulvérulents, on prépare un mélange pulvérulent,
- on confère aussi bien à la surface des différentes particules pulvérulentes qu'au noyau des particules des agglomérats pulvérulents, un degré d'imperfection élevé, et
- on réalise une structure au moins diphasique par densification des particules pulvérulentes activées de cette manière.

FR 2 672 619 - A1



MATERIAU COMPOSITE A BASE DE TUNGSTENE
ET PROCEDE POUR SA PREPARATION

5 L'invention se rapporte à la préparation d'un matériau composite, lequel consiste en 88 à 98 % en masse de tungstène et en une phase liante constituée de nickel, de fer, de cobalt, de cuivre, de titane, d'aluminium, de tungstène et/ou de molybdène.

10 Les matériaux composites de ce type sont utilisés pour la fabrication de masses d'équilibrage et pour la production de composants en matériau de contact destinés à la commutation ou aux montages électriques à haute tension. De plus, ces types de matériau peuvent
15 également être mis en oeuvre dans des applications militaires, par exemple en tant que matériaux pour projectiles.

 Les matériaux composites en métal lourd du commerce à base de tungstène (alliages métal lourd-tungstène)
20 ne) pour munitions perforantes sont au moins diphasiques et présentent de façon générale une teneur en tungstène située entre 88 et 98 % en masse. La deuxième phase, la phase liante, consiste dans la plupart des cas en une phase de cristaux mixtes de nickel et de fer, dans la-
25 quelle le tungstène est également dissous. A cette matrice, on peut encore ajouter d'autres éléments comme par exemple du Co, du Cu, etc. Le rapport entre le nickel et le fer se situe aux environs de 7:3. Un alliage en métal lourd typique présente par exemple la composition
30 suivante en pourcentage en masse : 94 % de tungstène, 3 % de nickel, 2 % de cuivre, 1 % de molybdène. La composition de la phase liante, qui assure la coalescence du tungstène à point de fusion sensiblement plus élevé, est en général indépendante de la teneur globale en
35 phase liante et elle est donnée par environ 50 % en masse de nickel, 30 à 35 % en masse de cuivre et 20 à 15 %

en masse de molybdène, la teneur en phase liante étant alors de 100 %.

Dans l'utilisation de ce groupe de matériaux pour munitions perforantes, il est possible dans certains cas d'augmenter la teneur en tungstène jusqu'à 98% en masse. La mise en oeuvre de métaux purs sous forme de phase liante est sujette à caution en raison des combinaisons (phases) intermétalliques à effet fragilisant, se produisant occasionnellement, par exemple dans le cas du fer et du nickel.

Un procédé pour la préparation de ce type de matériau composite en métal lourd à base de tungstène est connu par exemple par le brevet EP-A-O 098 944. Dans ce document, il est décrit un procédé au cours duquel on mélange d'abord les quantités appropriées de poudres de départ, puis on densifie le mélange et ensuite, on procède au frittage en phase liquide, en chauffant la phase liante ou la matrice à une température supérieure à son point de fusion. Il se produit alors une sphéroïdisation des grains de la poudre de tungstène, liée à une croissance des grains de tungstène et à une formation de cristaux mixtes de la phase liante (matrice), liée à un mouvement d'alliage entre la phase liante et le tungstène.

Dans la préparation classique de matériaux composites à base de tungstène par frittage en phase liquide avec consolidation à froid subséquente, on a épuisé les possibilités d'augmentation plus poussée de la résistance pour une ductilité suffisante.

Un but de l'invention consiste à fournir un procédé destiné à la préparation d'un matériau composite à base de tungstène, dans lequel les propriétés mécaniques (notamment la résistance, l'allongement et la ténacité) sont améliorées par rapport au matériau composite produit selon les procédés connus de façon qu'il puisse

être utilisé sans restriction par exemple pour les munitions perforantes.

Ce but est atteint conformément à l'invention en ce que le matériau composite consiste en 88 à 98 % en
5 masse de tungstène et en une phase liante constituée par du nickel, du fer, du cobalt, du cuivre, du titane, de l'aluminium, du tungstène et/ou du molybdène, et est caractérisé par la combinaison des étapes opératoires suivante : à partir des matériaux de départ pulvérulents,
10 on prépare un mélange pulvérulent, on confère un degré d'imperfection élevé aussi bien à la surface des différentes particules pulvérulentes qu'au noyau des particules des agglomérats pulvérulents, et on réalise une structure au moins diphasique par densification des par-
15 ticules pulvérulentes ainsi activées.

L'invention part de la connaissance selon laquelle en diminuant la largeur des couches intermédiaires de la phase liante dans la granulométrie de la phase tungstène, on peut en principe s'attendre à une dureté
20 et une résistance augmentées pour une bonne ténacité, et l'on est en mesure d'obtenir des dimensions de cristallite plus faibles que dans le cas du frittage liquide, par exemple par frittage en phase solide (frittage à l'état solide).

25 Pour ce faire, dans le procédé conforme à l'invention les poudres pour la phase liante (Ni, Fe, Me ; Me = W, Ti, Al, Co, Cu) sont mélangées dans des rapports de masse appropriés (par exemple Ni : Fe : 7 : 3). Dans ce cas, on peut mettre en oeuvre aussi bien les poudres
30 métalliques élémentaires que les poudres préallliées de façon correspondante, à savoir que les matériaux de départ pulvérulents sont mis en oeuvre au moins en partie sous forme de poudres d'alliage, ou encore dans les matériaux de départ en tant que composants principaux on
35 met en oeuvre des carbures, des oxydes, des nitrures, leurs dispersions ainsi que leurs cristaux mixtes ou

solutions solides et/ou en tant que phase γ/γ' . Avant le broyage de la phase liante et de la phase tungstène, on peut produire la phase liante dans une première étape de broyage par alliage mécanique de la poudre élémentaire et/ou de préalliages appropriés.

Subséquentement, on introduit sous la forme appropriée dans la poudre de départ sur la surface et également dans le noyau des différentes particules de poudre, lesquelles peuvent également se présenter sous forme d'agglomérats pulvérulents, un degré d'imperfection aussi élevé que possible de sorte que dans une étape de densification, pouvant notamment consister en un frittage activé en phase solide, il est possible de parvenir à une densification complète.

D'autres possibilités de densification sont caractérisées en ce que l'on utilise des procédés tels que l'extrusion ou boudinage, la compression isostatique à température élevée, le frittage-forgeage, le compactage dynamique et/ou le frittage en phase liquide ou solide : c'est-à-dire par exemple que les particules pulvérulentes peuvent également être compressées d'une manière connue en soi en une matrice ou par exemple être comprimées isostatiquement à froid.

Il est de plus avantageux que le frittage à densité maximale s'effectue sous vide et/ou sous hydrogène à des températures situées au-dessous de la température de fusion de la matrice. Une réduction préalable sous hydrogène (H_2) à des températures plus basses contribue à la décomposition de l'oxygène et des autres impuretés.

Grâce au procédé conforme à l'invention, il est possible de produire des matériaux composites en métal lourd à base de tungstène par frittage à l'état solide (frittage en phase solide), matériaux composites ayant une densité supérieure à 99 % DT (densité théorique). La structure se caractérise par une texture à grains extrêmement fins ou serrés avec une division extrêmement fine

des phases présentes (au minimum deux phases). Une telle structure donne lieu à de bonnes propriétés mécaniques. Elle permet notamment d'obtenir un profil optimal des propriétés de résistance et de ténacité.

5 La résistance des matériaux frittés augmente, comme on le sait, à mesure que diminue la porosité, tandis que la ténacité n'atteint les valeurs optimales qu'après l'obtention de la densité théorique (c'est-à-dire après avoir éliminé la porosité résiduelle). Le
10 procédé de préparation d'un matériau composite consistant en 88 à 98 % en poids de tungstène et en une phase liante constituée par du nickel, du fer, du cobalt, du cuivre, du titane, de l'aluminium, du tungstène et/ou du molybdène, caractérisé par la combinaison des étapes
15 opératoires selon lesquelles à partir des matériaux de départ pulvérulents, on prépare un mélange pulvérulent, un degré d'imperfection élevé étant introduit aussi bien sur la surface des différentes particules pulvérulentes que dans le noyau des particules des agglomérats pulvé-
20 rulents, et on ajuste une structure au moins diphasique par densification des particules pulvérulentes ainsi activées, ne permet pas dans tous les cas d'obtenir une densité relative approchant de 100 %.

 Dans ces cas, on peut éliminer la porosité rési-
25 duelle encore présente par une étape opératoire supplémentaire, telle que le forgeage ou la compression isostatique à température élevée. De plus, il est également possible après la densification de procéder à un frittage à une température située très au-dessous de la tempé-
30 rature de solidification de la phase liante.

 Différentes possibilités permettent de façon non limitative selon l'invention d'ajuster le degré d'imperfection élevé, à savoir par alliage mécanique et broyage de la phase liante et de la phase tungstène, notamment
35 dans un broyeur par frottement à haute performance. Une

autre possibilité permet d'ajuster le degré d'imperfection élevé par réactions de réduction/oxydation.

Dans le perfectionnement préféré de l'idée inventive, les mélanges pulvérulents sont alliés mécaniquement dans un broyeur par frottement, de préférence dans un broyeur par frottement à haute performance sous vide ou sous gaz protecteur, en utilisant des billes de broyage appropriées. On peut dans ce cas mettre en oeuvre des billes de broyage en nickel, fer, acier, tungstène ou en un alliage de métal lourd de tungstène. Un enrobage approprié du bras de l'agitateur ainsi que des parois du broyeur par frottement, de même que le broyage d'un lot pilote donnent lieu à une réduction des impuretés de la poudre broyée due aux déchets indésirables résultant de l'abrasion. Ainsi, on introduit la poudre de la phase liante désirée ou la poudre de tungstène pendant le broyage dans un broyeur par frottement à performance élevée, sous forme de déchets de frottement provenant de la paroi intérieure du broyeur par frottement, des composants du bras de l'agitateur et/ou notamment des billes de broyage dans le mélange pulvérulent pour produire le métal lourd souhaité.

Au cours de l'opération d'alliage mécanique, il se produit, du fait de soudages par friction microlocaux et de séparations répétées des particules pulvérulentes, une formation de cristaux mixtes, ce qui d'une part peut donner lieu à une phase solide complètement homogène. D'autre part, peuvent également apparaître des particules pulvérulentes provenant des cristaux mixtes de concentration différente ou encore provenant des différents métaux et qui sont de constitution lamellaire.

L'épaisseur lamellaire de ces zones se situe entre environ 40 μm et quelques nm et elle est fonction du procédé et de ses paramètres. Dans l'opération d'alliage mécanique de la poudre de matrice, il se produit de

façon correspondante une répartition granulométrique typique pour le procédé et ses paramètres. La granulométrie moyenne obtenue se situe en partie bien au-dessus de la granulométrie moyenne de la poudre de matrice souhaitée pour le frittage de matériau composite en métal lourd, c'est-à-dire d'environ 2 μm ou moins.

Dans ces cas, par un broyage composite supplémentaire de la poudre de tungstène pur (% en masse entre 90 et 98) avec la poudre de matrice déjà alliée mécaniquement, on peut fragmenter les particules de poudre de matrice. Ainsi, avant le broyage de la phase liante et de la phase tungstène, on produit la phase liante dans une première étape de broyage par alliage mécanique de la poudre élémentaire et/ou des pré-alliages appropriés. Ce broyage composite s'effectue également dans un broyeur par frottement sous gaz protecteur ou sous vide en utilisant des billes de broyage en nickel ou en alliages à base de nickel, de fer, de tungstène ou d'un alliage de métal lourd de tungstène. Un enrobage approprié du bras de l'agitateur ainsi que des parois internes du broyeur par frottement permet là encore de réduire la contamination de la poudre par des déchets indésirables dus à l'abrasion.

Lors du broyage composite de la matrice avec la poudre de tungstène (granulométrie : 0,01 à 10 μm) par suite de la faible tendance au soudage à froid et par friction des grains de poudre de tungstène entre eux ou avec la poudre de phase liante, il ne se produit qu'une absorption limitée de tungstène dans la phase liante. Par la fragmentation des particules de poudre de matrice lors du broyage composite, la granulométrie de celles-ci est réduite à des valeurs situées entre 0,1 μ et 40 μm . Les particules de poudre résultant du broyage composite, de même que les agglomérats pulvérulents peuvent être constitués aussi bien par du tungstène pur que par la

matrice ou encore par un mélange des deux phases, ce qui en outre augmente le degré d'imperfection dans le réseau des particules de poudre.

Le broyage composite provoque de plus une forte déformation des particules pulvérulentes, notamment des particules de la matrice.

Une autre possibilité, permettant de préparer la poudre composite décrite consiste à mélanger et à broyer la phase liante d'une poudre fortement alliée, par exemple de type nimonique, avec des particules de tungstène de la granulométrie et de la répartition granulométrique souhaitées dans un broyeur par frottement à haute performance.

De plus, dans un autre mode de réalisation, il est possible d'introduire dans la phase liante souhaitée, par exemple de type nimonique, du tungstène sous forme de déchets résultant du frottement, lorsque les parois intérieures du broyeur par frottement, les éléments du bras de l'agitateur et/ou notamment les billes de broyage sont réalisés en métal lourd de tungstène.

Pour garantir une meilleure compressibilité, on peut conformément à l'invention soumettre la poudre ou les particules pulvérulentes à un léger recuit de détensionnement avant la densification.

En outre, conformément à l'invention, il peut être avantageux de prévoir un traitement thermique sous vide poussé subséquent au frittage à l'hydrogène. Ceci permet de réduire la teneur en hydrogène absorbé.

Dans chaque cas, grâce au procédé conforme à l'invention, il est possible de produire un matériau composite dans lequel la structure du matériau densifié selon l'invention se caractérise par une texture à grains extrêmement serrés et une division extrêmement fine du tungstène. Par ailleurs, on obtient une densité relative pratiquement égale à 100 %. Cette structure

cristalline fournit pour un très faible niveau d'impuretés un matériau présentant de très bonnes caractéristiques mécaniques (résistance, allongement et ténacité).

EXEMPLE DE REALISATION

5 Les opérations de broyage destinées à l'alliage mécanique s'effectuent dans des broyeurs par frottement implantés horizontalement et comportant des arbres de bras d'agitateur horizontaux. Les parois extérieures des broyeurs par frottement sont refroidies par eau. Tous
10 les broyages s'effectuent sous vide (de très loin inférieur à 10^{-3} mbar). Les vitesses de rotation des bras de l'agitateur sont de 120 t/mn).

Pour produire la phase liante à base d'alliage de nickel avec la composition nominale suivante (valeurs
15 en % masse) :

Ni	Fe	W	Ti	Al
52,6	28,6	11,4	3,9	3,5

20 on a mis en oeuvre la poudre de départ sous forme élémentaire, à l'exception de l'aluminium, lequel pour éviter la formation subséquente d'oxyde a été introduit sous forme de préalliage de Fe-50 % en masse et d'Al.

En utilisant les poudres préallliées de la composition précitée, ainsi que des poudres partiellement préallliées, on a également pu ajuster la composition souhaitée.

La poudre pour un métal lourd de la composition nominale (valeurs indiquées en % en masse) :

30

W	Phase liante (composition ci-dessus)
93	7

est produite à partir des mélanges pulvérulents de 800 g
35 de W HC-250 (commercialisé par Starck) et de 200 g de phase liante alliée mécaniquement.

La durée de broyage de la phase liante optimisée est de 40 heures pour l'exemple de réalisation et de 90 heures pour l'alliage composite.

La préparation de la poudre ainsi broyée s'effectue selon les étapes opératoires connues de la métallurgie des poudres.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un matériau composite, lequel consiste en 88 à 98 % en masse de tungstène et en une phase liante constituée par du nickel, du fer, du cobalt, du cuivre, du titane, de l'aluminium, du tungstène et/ou du molybdène, caractérisé par la combinaison des étapes opératoires suivantes :
- à partir des matériaux de départ pulvérulents, on prépare un mélange pulvérulent,
 - on confère un degré d'imperfection élevé aussi bien à la surface des différentes particules pulvérulentes qu'au noyau des particules des agglomérats pulvérulents, et
 - on réalise une structure au moins diphasique par densification des particules pulvérulentes ainsi activées.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le degré d'imperfection élevé est conféré par alliage mécanique et broyage de la phase liante et de la phase tungstène, notamment dans un broyeur par frottement à haute performance.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le degré d'imperfection élevé est conféré par réactions de réduction/oxydation.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les matériaux de départ pulvérulents sont mis en oeuvre au moins en partie sous forme de poudres d'alliage.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans les matériaux de départ en tant que composants essentiels on met en oeuvre des carbures, des oxydes, des nitrures, leurs dispersions ainsi que leurs cristaux mixtes ou solutions solides et/ou en tant que phase γ/γ' .
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'avant le broyage de la

phase liante et de la phase tungstène, la phase liante est produite dans une première étape de broyage par alliage mécanique de la poudre élémentaire et/ou de préallages appropriés.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la phase liante désirée, par exemple de type nimonique, est mise en oeuvre sous forme de poudre préalliée lors du procédé de broyage dans un broyeur par frottement à haute performance.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que pour la densification, on utilise des procédés tels que l'extrusion ou boudinage, la compression isostatique à température élevée, le frittage-forgeage, la densification dynamique
15 et/ou le frittage en phase liquide ou solide.

 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'après la densification on procède à un frittage à une température située très au-dessous de la température de solidification de la phase liante.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on introduit la poudre de la phase liante désirée ou la poudre de tungstène pendant le broyage dans un broyeur par frottement à performance élevée, sous forme de déchets d'abrasion
25 provenant de la paroi intérieure du broyeur par frottement, à partir des composants du bras de l'agitateur et/ou notamment à partir des billes de broyage dans le mélange pulvérulent pour produire le métal lourd souhaité.

 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les particules mises
30 en oeuvre avant la densification subissent un recuit léger de détensionnement.

 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'après un frittage à
35 l'hydrogène, on procède à un traitement thermique sous vide très poussé.

13. Matériau composite à base de tungstène préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

Documents

>> Questel-Orbit

WPIL

1 - se FR2672619/PN/XPB - 1

Doc. 1-1 on ss 1 from WPIL using MAX

1/1 WPIL

(C) Thomson Reuters

Title

Mfg. composite material for armour piercing ammunition - using alloy powder contg. tungsten, nickel, iron, copper, titanium, aluminium and/or molybdenum

Patent Data

Patent Family

DE3637930 C 19920409 DW1992-15 4p * AP: 1985DE-3539511 19851107

FR2672619 A1 19920814 DW1992-41 C22B-001/04 13p AP: 1987FR-0012371 19870907

Priority n° 1986DE-3637930 19861107; 1985DE-3539511 19851107

Covered countries 2

Publications count 2

Abstract

Basic Abstract

DE3637930 C Composite material is produced from powders, at least partly alloy powders, contg. 88-98 mass % W and a binder, of Ni, Fe, Cu, Ti, Al, W and/or Mo, which are processed in a high-energy attritor in vacuum or protective gas to produce mechanical alloying with a high level of lattice defects on the surface and in the core of the particles. At least a two-phase structure is obtd.

USE/ADVANTAGE - High strength, toughness, ductility, usable for armour-piercing ammunition. (Dwg.0/0)

Patentee, Inventor

Patent assignee (FRAU) FRAUNHOFER-GES FORD ANGE (FRAU) FRAUNHOFER GES FOERDERUNG

Inventor(s) FLEISCHMAN C; GREWE H; PETZOLDT F; SCHLUMP W; SCHOLZ B; FLEISCHMANN C

IPC

IPC C22B-001/04 B22F-003/02 B22F-003/12 B22F-003/24 C22B-029/00 C22F-001/00

Accession Codes

Number 1992-115228 [15]

Sec. No. C1992-053721

Sec. No. N1992-086078

Codes

Manual Codes CPI: K03-A01 M22-H03A M26-B12

Derwent Classes K03 M22 P53

Updates Codes

Basic update code 1992-15

Equiv. update code 1992-41

ST EN